

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-015566

(43)Date of publication of application : 19.01.1990

(51)Int.Cl.

H01M 6/16

H01M 4/06

(21)Application number : 63-165724

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 01.07.1988

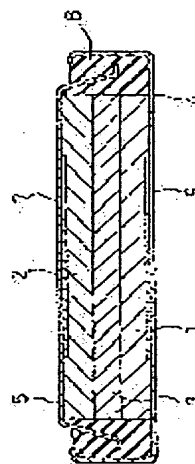
(72)Inventor : FURUKAWA SANEHIRO  
YOSHIMURA SEIJI  
TAKAHASHI MASATOSHI

## (54) NONAQUEOUS TYPE ELECTROLYTE BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to control deterioration in its low-temperature discharge property after it is preserved, by using lithium alloy in its negative electrode, in a nonaqueous type electrolyte battery using trifluoromethane sulfonic acid lithium as solute.

CONSTITUTION: In a nonaqueous type electrolyte battery having trifluoromethane sulfonic acid lithium ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) used as solute thereof, lithium alloy is used in its negative electrode 2. Since lithium alloy is low in activity when compared to lithium alone, reaction between fluorine ion ionized from  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  and lithium included in the lithium alloy is controlled even when it is preserved in a long period. Thus passivated coats may scarcely be generated on the surface of the negative electrode 2, so that deterioration in its low-temperature discharge property after it is preserved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 M 6/16  
4/06

識別記号

A  
X

庁内整理番号

7239-5H  
7239-5H

⑬ 公開 平成2年(1990)1月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 非水系電解液電池

⑰ 特 願 昭63-165724

⑱ 出 願 昭63(1988)7月1日

⑲ 発 明 者	古 川	修 弘	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	吉 村	精 司	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	高 橋	昌 利	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑳ 出 願 人	三洋電機株式会社			大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
㉑ 代 理 人	弁理士 中島 司朗			

明 糸田 三

## 1. 発明の名称

非水系電解液電池

## 2. 特許請求の範囲

(1) 電池缶内に、正極と負極と溶質及び有機溶媒から成る電解液とを備え、上記溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムが用いられた非水系電解液電池において、

前記負極はリチウム合金から成ることを特徴とする非水系電解液電池。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電池缶内に、正極と負極と溶質及び有機溶媒から成る電解液とを備え、上記溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムが用いられた非水系電解液電池に関し、特に負極の改良に関するものである。

従来の技術

リチウムを活性物質とする負極を用いた非水系電解液電池では、高エネルギー密度で且つ自己放電

率が低いという利点を有しているが、低温放電特性に劣るという課題を有している。

そこで、電解液の溶質として、非水系溶媒に対する溶解度が高く、低温放電時に負極上にリチウムが析出することのないトリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)を用いて、リチウム電池の低温放電特性を改良するようなものが提案されている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、上記LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>を溶質として用いた場合には、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>からイオン化したフッ素と活性な負極のリチウムとが保存中に反応して、負極表面に不動態であるフッ化リチウムの被膜が生成する。このため、電池の内部抵抗が増大し、長期保存後の低温放電特性が悪くなるという課題を有していた。

そこで本発明は、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>からイオン化したフッ素イオンと活性な負極のリチウムとが保存中に反応するのを抑制することにより、保存後の低温放電特性に優れた非水系電解液電池の提供を目

的とするものである。

#### 課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するために、電池缶内に、正極と負極と溶質及び有機溶媒から成る電解液とを備え、上記溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムが用いられた非水系電解液電池において、前記負極はリチウム合金から成ることを特徴とする。

上記の構成であれば、リチウム合金はリチウム単独の場合に比べて活性度が低いため、長期保存した場合であっても、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ からイオン化したフッ素イオンとリチウム合金中のリチウムとの反応が抑制される。このため、負極表面に不動態被膜が生じ難く、保存後の低温放電特性の低下が抑制される。

#### 第1実施例

##### (実施例Ⅰ)

本発明の実施例Ⅰを、第1図に示す扁平型非水系電解液電池に基づいて、以下に説明する。

リチウム-アルミニウム合金から成る負極2は

合金を所定寸法に打抜くことにより作製した。また、電解液としては、PC（プロピレンカーボネート）とDME（1, 2-ジメトキシエタン）とを4:6の割合で混合した混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）を1モル/l溶解させたものを用いた。尚、電解液には添加剤は付加されていない。また、電池径は20mm、電池厚は2.5mm、電池容量は130mAhである。

このようにして作製した電池を、以下（A<sub>1</sub>）電池と称する。

##### (実施例Ⅱ)

負極2として、インジウムを2重量%含むリチウム-インジウム合金を用いた他は、上記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下（A<sub>2</sub>）電池と称する。

##### (実施例Ⅲ)

負極2として、スズを2重量%含むリチウム-スズ合金を用いた他は、上記実施例Ⅰと同様にし

て電池を作製した。負極集電体7の内面に圧着されており、この負極集電体7はフェライト系ステンレス鋼（SUS430）から成る断面略コ字状の負極缶5の内底面に固着されている。上記負極缶5の両端はポリプロピレン製の絶縁パッキング8の内部に固定されており、絶縁パッキング8の外周にはステンレスから成り上記負極缶5とは反対方向に断面略コ字状を成す正極缶4が固定されている。この正極缶4の内底面には正極集電体6が固定されており、この正極集電体6の内面には正極1が固定されている。この正極1と前記負極2との間には、電解液が含浸されたセパレータ3が介装されている。

ところで、前記正極1は、350～430℃の温度範囲で熱処理した二酸化マンガンを活物質として用い、この二酸化マンガんと、導電剤としてのカーボン粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを85:10:5の重量比で混合する。次に、この混合物を加圧形成した後、250～350℃で熱処理して作製した。一方、前記負極2はアルミニウムを2重量%含むリチウム-アルミニウム

合金を用いた他は、上記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下（A<sub>3</sub>）電池と称する。

##### (比較例)

負極2としてリチウム単独を用いた他は上記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下（Z）電池と称する。

ここで、上記本発明の（A<sub>1</sub>）電池～（A<sub>3</sub>）電池及び比較例の（Z）電池の各部の構成を、下記第1表に示す。

（以下余白）

第1表

電池	(A <sub>1</sub> )	(A <sub>2</sub> )	(A <sub>3</sub> )	(Z)
正 極	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>
負 極	Li-Al	Li-In	Li-Sn	Li
電解液	溶 媒	PC+DME	PC+DME	PC+DME
	溶 質	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>
添加剤	なし	なし	なし	なし

## (実験Ⅰ)

上記本発明の(A<sub>1</sub>)電池～(A<sub>3</sub>)電池及び比較例の(Z)電池において、初期の低温放電特性と保存後の低温放電特性とを調べたので、その結果を第2図及び第3図に示す。尚、第2図は電池組立後直ちに温度-20℃、負荷3KΩで放電したときの低温放電特性であり、第3図は電池組立後温度60℃で3ヶ月保存(室温で4、5年間保存した場合に相当)した後、温度-20℃、負荷3KΩで放電したときの低温放電特性である。

第2図及び第3図から明らかなように、本発明の(A<sub>1</sub>)電池～(A<sub>3</sub>)電池と比較例の(Z)電池とは初期の低温放電特性では同等の値を示し

リチウム-アルミニウム合金中のリチウム添加量と放電容量との関係を、電池組立直後及び60℃で3ヵ月保存した後のそれぞれについて調べたので、その結果を第8図に示す。尚、実験条件は、温度-20℃、負荷3KΩで行った。

第8図より、リチウム添加量が0.01～20重量%であれば、保存後であっても放電容量が100mAh以上であることが認められる。したがって、リチウム添加量は0.01～20重量%であることが望ましい。

これは、0.01重量%未満であれば添加効果が余り見られない一方、20重量%を超えれば電池容量が低下するというに起因する。

また、同様の条件でリチウム-インジウム合金中のインジウム添加量と放電容量との関係を調べたので、その結果を第9図に示す。

上記と同様、インジウム添加量は0.01～20重量%であることが望ましいことが伺える。

## 第2実施例

電解液に硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)を添加す

ているが、保存後の低温放電特性では(A<sub>1</sub>)電池～(A<sub>3</sub>)電池は(Z)電池より優れており、特に、(A<sub>1</sub>)電池が優れていることが認められる。

## (実験Ⅱ)

高温保存前後の電池の内部抵抗を測定したので、その結果を下記第2表に示す。

第2表

	内 部 抵 抗	
	保 存 前	保 存 後
(A <sub>1</sub> )電池	10～12Ω	13～16Ω
(A <sub>2</sub> )電池	10～12Ω	14～16Ω
(A <sub>3</sub> )電池	10～12Ω	14～16Ω
(Z)電池	10～12Ω	25～35Ω

上記第2表より、比較例の(Z)電池は保存後に内部抵抗が著しく増大しているのに比べて、本発明の(A<sub>1</sub>)電池～(A<sub>3</sub>)電池は保存後では内部抵抗は若干増加するだけである。

## (実験Ⅲ)

る他は、上記第1実施例の実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(B)電池と称する。

## (実験)

上記(B)電池及び前記(A<sub>1</sub>)電池の初期の低温放電特性と保存後の低温放電特性とを前記第1実施例の実験Ⅰと同様にして調べたので、その結果をそれぞれ第4図及び第5図に示す。

第4図及び第5図より明らかなように、初期の低温放電特性は両電池とも同等であるが、保存後の低温放電特性は(A<sub>1</sub>)電池より(B)電池の方が更に向上していることが認められる。

これは、電解液中に硝酸リチウムを添加すれば、電池缶に不働態皮膜が生成されるため、電池缶の腐食が抑制されるということに起因する。

## 第3実施例

電解液に硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)を添加し、更に電解液の溶媒としてEC(エチレンカーボネート)とBC(ブチレンカーボネート)とDME

(1, 2-ジメトキシエタン) との混合有機溶媒を用いた他は、上記第1実施例の実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(C)電池と称する。

(実験)

上記(C)電池及び前記(B)電池の初期の低温放電特性と保存後の低温放電特性とを前記第1実施例の実験1と同様にして調べたので、その結果をそれぞれ第6図及び第7図に示す。

第6図及び第7図より明らかなように、初期の低温放電特性及び保存後の低温放電特性において、(B)電池より(C)電池のほうが更に向上していることが認められる。

これは、環状炭酸エステル(EC, BC)を2つ含んだ電解液の場合には、電解液の電導度、粘度を低温放電特性に一層適した値となるように設定しうることによる。

尚、上記第1実施例～第3実施例においては負極としてLi-Al合金、Li-In合金、Li

-Sn合金を用いたが、これに限定するものではなく、Li-Pb合金、Li-Bi合金、Li-Ca合金、Li-Sr合金、Li-Si合金、Li-Zn合金、Li-Cd合金、Li-Co合金、Li-Ba合金を用いた場合であっても上記と同様の効果を奏する。

また、正極は $MnO_2$ に限定されるものではなく、その他の酸化物(改質 $MnO_2$ 、重質化 $MnO_2$ 、Li含有 $MnO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $CuO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CrO_2$ 、 $V_2O_5$ 等)、硫化物( $FeS$ 、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ に等)、ハロゲン化物( $CF_4$ 等)を用いても同様の効果を奏する。

#### 発明の効果

以上のように本発明によれば、負極表面に不動態被膜が生じ難く、初期の低温放電特性のみならず保存後の低温放電特性の低下も抑制される。この結果、非水系電解液電池の性能を飛躍的に向上させることができるという効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の非水系電解液電池の断面図、

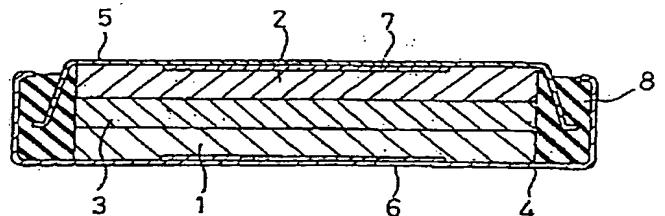
第2図は本発明の(A<sub>1</sub>)電池～(A<sub>3</sub>)電池及び比較例の(Z)電池における初期の低温放電特性を示すグラフ、第3図は(A<sub>1</sub>)電池～(A<sub>3</sub>)電池及び(Z)電池における保存後の低温放電特性を示すグラフ、第4図は本発明の(A<sub>1</sub>)電池、(B)電池における初期の低温放電特性を示すグラフ、第5図は(A<sub>1</sub>)電池、(B)電池における保存後の低温放電特性を示すグラフ、第6図は本発明の(B)電池、(C)電池における初期の低温放電特性を示すグラフ、第7図は(B)電池、(C)電池における保存後の低温放電特性を示すグラフ、第8図はリチウム-アルミニウム合金中のリチウム添加量と放電容量との関係を示すグラフ、第9図はインジウム-アルミニウム合金中のインジウム添加量と放電容量との関係を示すグラフ。

1…正極、2…負極、4…正極缶、5…負極缶。

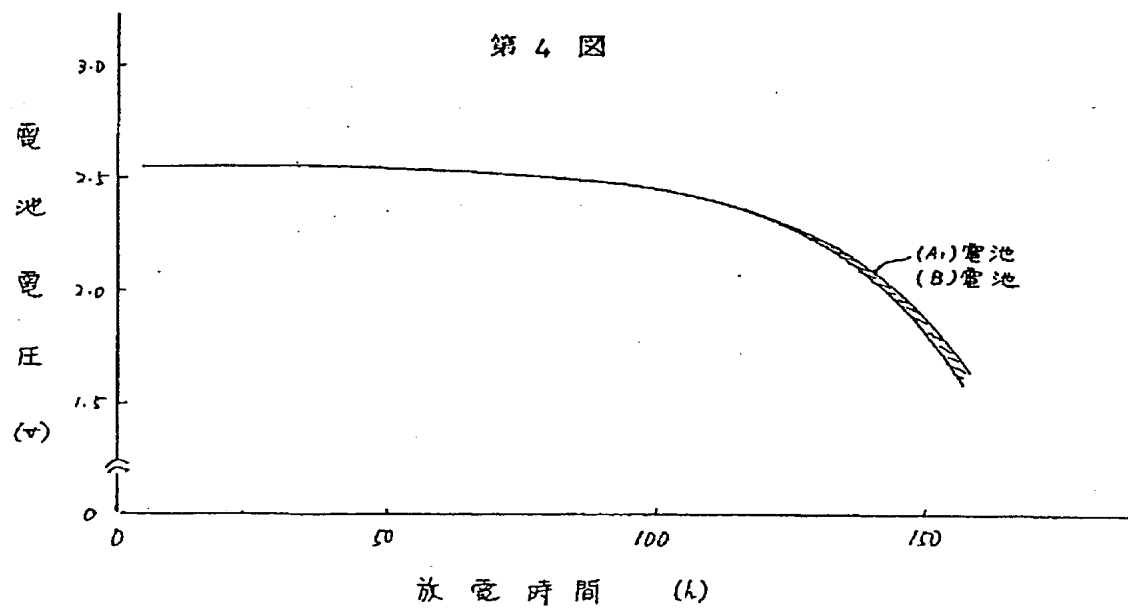
特許出願人 : 三洋電機 株式会社

代理人 : 弁理士 中島可朗

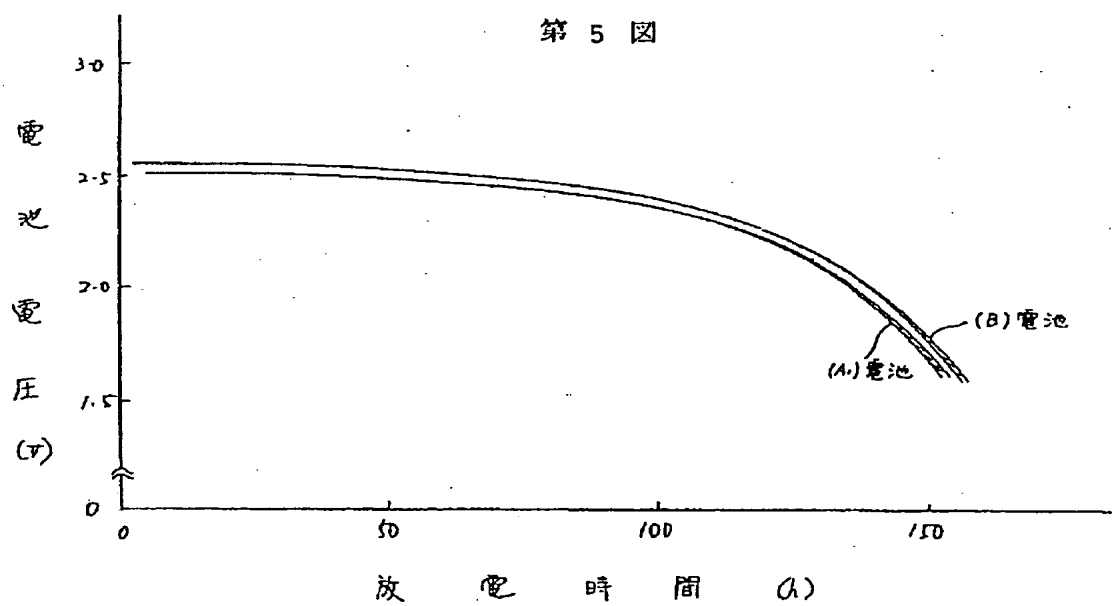
第1図



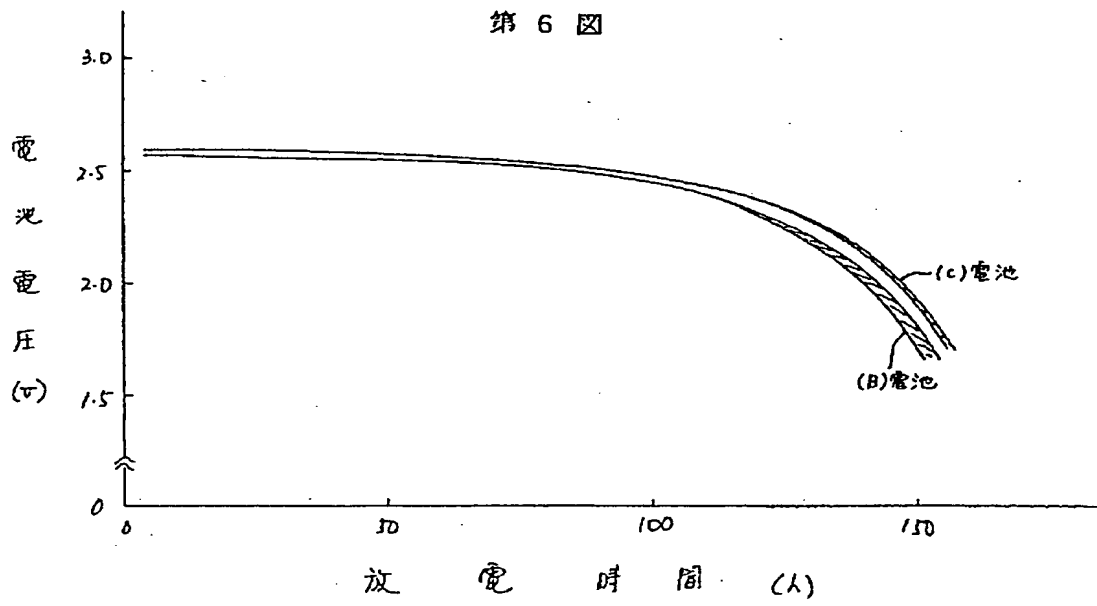
第 4 図



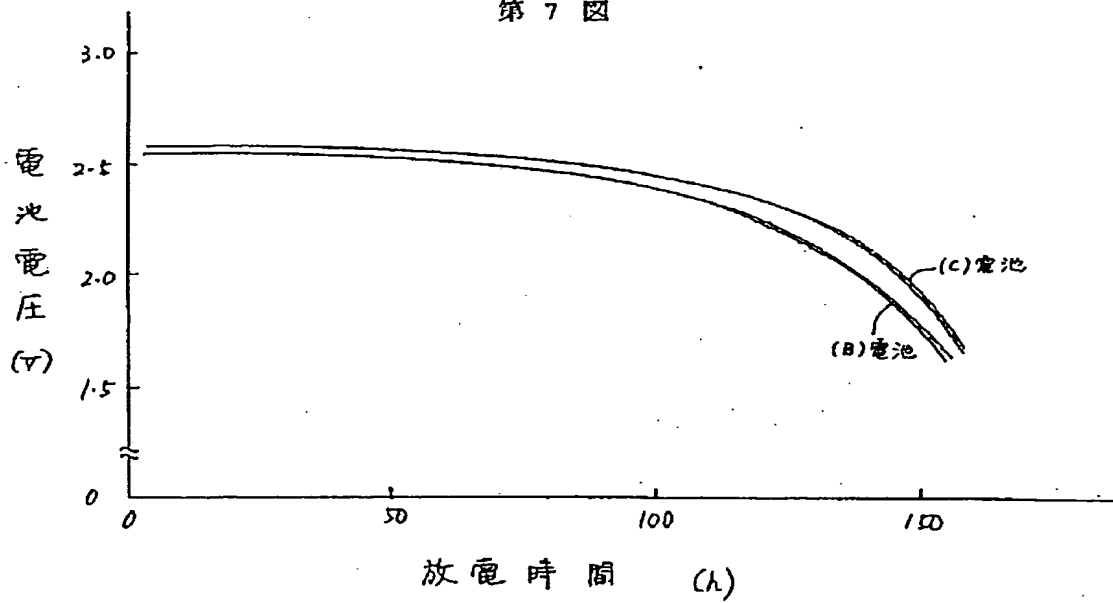
第 5 図



第 6 図

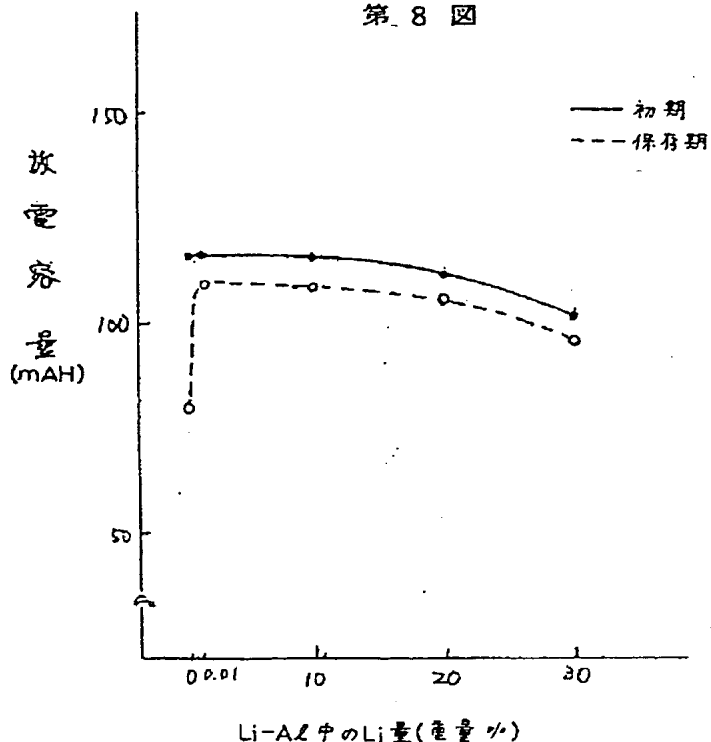


第 7 図

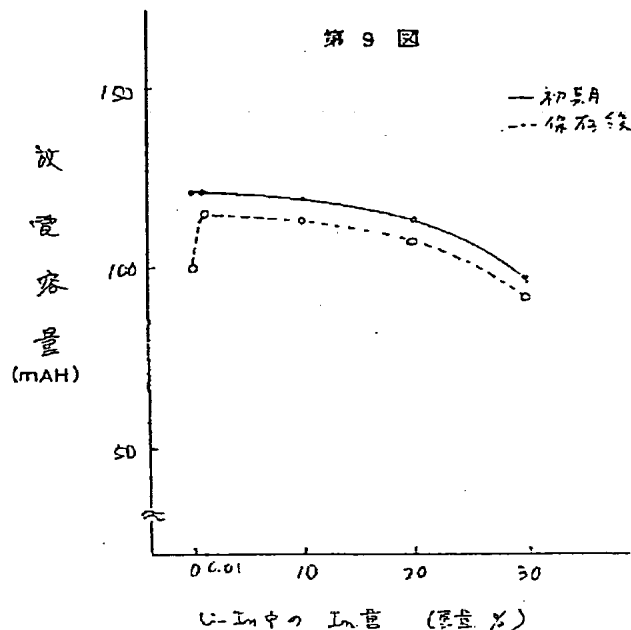




第 8 図



第 9 図



手続補正書(自発)

平成  
昭和 1 年 1 月 31 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 63 年 特 許 願 第 165724 号

2. 発明の名称

非水系電解液電池

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 守口市京阪本通 2 丁目 18 番地

名 称 (188) 三洋電機株式会社

代表者 井 植

連絡先: 電話(東京)837-6239 特許センター駐在 山崎

4. 補正の対象

- (1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。
- (2) 明細書の「図面の簡単な説明」の欄。
- (3) 図面。

5. 補正の内容

- (1) 明細書第 2 頁第 13 行目、第 3 頁第 13 行目、第 12 頁第 14 行目乃至第 15 行目  
「不動態」とあるのを、「不動感」と補正する。
- (2) 同上第 9 頁第 1 行目、第 6 行目、第 9 行目、第 13 頁第 13 行目  
「リチウム添加」とあるのを、  
「アルミニウム添加」と補正する。
- (3) 同上第 12 頁第 9 行目乃至第 10 行目  
「CaO:CrO, CrO<sub>2</sub>」とあるのを、  
「CaO, CrO<sub>2</sub>」と補正する。
- (4) 同上同頁第 11 行目  
「MoS に等」とあるのを、「MoS<sub>2</sub>等」と補正する。
- (5) 同上第 13 頁第 14 行目

方式登 録

「インジウム－アルミニウム合」とあるのを、

「リチウム－インジウム合」と補正する。

(6) 第8図を別紙のとおり補正する。

第8図

